

5095-289
Shibata et al.
January 17, '02
McDermott, Will & Emery

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 1月17日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-009394

出 願 人
Applicant(s):

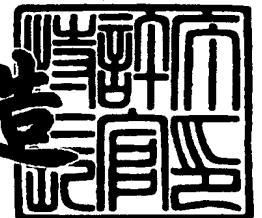
日産自動車株式会社



2001年 9月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3089281

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM00-00266

【提出日】 平成13年 1月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/04

【発明の名称】 燃料電池用単セル及び固体電解質型燃料電池

【請求項の数】 15

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 柴田 格

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 杉山 龍男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 秦野 正治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 山中 貢

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 内山 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】 03-5840-7091

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用単セル及び固体電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質層を空気極及び燃料極で挟持して成る固体電解質型燃料電池用の単セルであって、

上記空気極は、空気極下部層及び空気極上部層を順次積層して形成され、上記燃料極は、燃料極下部層及び燃料極上部層を順次積層して形成され、

該空気極下部層及び／又は該燃料極下部層が、上記固体電解質層と上記空気極上部層及び／又は燃料極上部層とを電氣的且つ機械的に接合するとともに、上記固体電解質層界面に電気化学的な反応場を形成し、

該空気極上部層及び／又は燃料極上部層が、上記反応場に反応ガスを供給するとともに、他の単セルとの間を電氣的に接合しうることを特徴とする燃料電池用単セル。

【請求項 2】 上記空気極上部層が上記空気極下部層より厚く、上記燃料極上部層が上記燃料極下部層より厚いことを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用単セル。

【請求項 3】 上記空気極下部層及び／又は燃料極下部層は粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の材料を含んで構成され、上記空気極上部層及び／又は燃料極上部層は粒子径が $0.8 \mu\text{m}$ 以上の材料を含んで構成されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の燃料電池用単セル。

【請求項 4】 上記空気極下部層及び／又は燃料極下部層が、不連続薄膜層を形成して成り、上記空気極上部層及び／又は燃料極上部層の構成粒子が 3 次元網目構造を形成することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つの項に記載の燃料電池用単セル。

【請求項 5】 上記空気極下部層と上記空気極上部層との層厚比、及び／又は上記燃料極下部層と燃料極上部層との層厚比が、 $1/1000$ から $1/500$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つの項に記載の燃料電池用単セル。

【請求項 6】 上記空気極下部層及び／又は燃料極下部層の厚さが $1 \mu\text{m}$ 以

下であり、上記空気極上部層及び／又は燃料極上部層の厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 つの項に記載の燃料電池用単セル。

【請求項 7】 上記固体電解質層の厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 つの項に記載の燃料電池用単セル。

【請求項 8】 上記空気極上部層及び／又は燃料極上部層が、総体積のうち $30\sim 70\text{ vol}\%$ の割合で細孔を有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 つの項に記載の燃料電池用単セル。

【請求項 9】 上記空気極上部層が上記空気極下部層の上面にほぼ網目状に被覆され、上記燃料極上部層が上記燃料極下部層の上面にほぼ網目状に被覆されて成ることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 つの項に記載の燃料電池用単セル。

【請求項 10】 上記燃料極下部層が、ニッケル、ニッケルクロム合金及びニッケル鉄合金から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属、又はニッケル酸化物を含み、上記空気極下部層が、銀、白金、金、チタン、タングステン、ランタン、ストロンチウム、コバルト、鉄、マンガン及びクロムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属、又は $\text{La}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及び $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ から成る群より選ばれた少なくとも 1 種のランタン複合酸化物を含んで成ることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 つの項に記載の燃料電池用単セル。

【請求項 11】 上記燃料極上部層及び／又は空気極上部層が、ニッケル、ニッケルクロム合金、ニッケル鉄合金、銀、白金及び金から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属を含んで成ることを特徴とする請求項 10 記載の燃料電池用単セル。

【請求項 12】 請求項 1～11 のいずれか 1 つの項に記載の燃料電池用単セルを、積層方向とほぼ垂直の方向へ 2 次元的に複数個連結し一体化して成ることを特徴とする燃料電池用セル板。

【請求項 13】 請求項 1～11 のいずれか 1 つの項に記載の燃料電池用単

セル、又は請求項 1 2 記載の燃料電池用セル板を用いて成ることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 1 4】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 つの項に記載の燃料電池用単セルを製造する方法であって、

上記固体電解質層に空気極下部層材料及び／又は燃料極下部層材料を真空成膜法により被覆し、更に空気極上部層材料及び／又は燃料極上部層材料を印刷法又はスプレ塗布法により被覆した後、焼成することを特徴とする燃料電池用単セルの製造方法。

【請求項 1 5】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 つの項に記載の燃料電池用単セルを製造する方法であって、

上記固体電解質層に空気極下部層材料及び／又は燃料極下部層材料をスプレ塗布法により被覆し焼成して上記空気極下部層及び／又は燃料極下部層を形成した後、空気極上部層材料及び／又は燃料極上部層材料を印刷法又はスプレ塗布法により被覆し焼成して上記空気極上部層及び／又は燃料極上部層を形成することを特徴とする燃料電池用単セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質を用い、電気化学反応により電気エネルギーを得る固体電解質型燃料電池（S O F C）に係り、更に詳細には、固体電解質を電極で挟持して成る単セル、セル板及び単セルの製造方法、並びにこれらを備えた固体電解質型燃料電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、高エネルギー変換が可能で、地球環境に優しいクリーンエネルギー源として燃料電池が注目されている。

固体酸化物燃料電池（以下、「S O F C」と略す）は、通常 2 つの電極、即ち空気極と燃料極で固体酸化物電解質を挟持して構成される。かかる 2 つの電極は、それぞれ異なる材料で構成され、形態的には以下のような構成が求められる。

(1) 電極／電解質界面での電気化学的反応を促進させるため、電極材料、電解質及び反応ガスで形成される 3 相界面（三相帯）が多くなるように、電極を多孔質とする。

(2) 反応ガスを電気化学的な反応場である電極／電解質界面に抵抗なく導くため、電極を多孔質にする。

(3) 燃料電池のエネルギー変換効率を向上させるため、電極の電気抵抗を小さくする。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

上述のような構成とするため、従来は電極材料の微細粉をペースト化し、これを印刷法、浸漬法で電解質に塗布・焼成して燃料電池を作製していた。

しかしながら、このような燃料電池の構成や製法では、以下のような問題があった。

(1) 電極と電解質との密着性を確保するために、電気化学的に関与しない又は阻害する接着剤、具体的には、ガラスを主成分とする無機接着剤を上記ペーストに混合していた。

(2) 電極の電気抵抗を小さくするため、電気化学的な反応場の形成に不適切な厚さの電極を用いていた。

【0004】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするとことは、電気抵抗が小さく、密着力があり、且つ 3 相界面を多く取り得る電極構成の単セル、セル板及び単セルの製造方法、並びにこれらを備えた固体電解質型燃料電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、電極（燃料極及び空気極）を積層構造とし、各層に機能を分担させることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明の燃料電池用単セルは、固体電解質層を空気極及び燃料極で挟持して成る固体電解質型燃料電池用の単セルであって、

上記空気極は、空気極下部層及び空気極上部層を順次積層して形成され、上記燃料極は、燃料極下部層及び燃料極上部層を順次積層して形成され、

該空気極下部層又は該燃料極下部層が、上記固体電解質層と上記空気極上部層又は燃料極上部層とを電氣的且つ機械的に接合するとともに、上記固体電解質層界面に電気化学的な反応場を形成し、

該空気極上部層又は燃料極上部層が、上記反応場に反応ガスを供給するとともに、他の単セルとの間を電氣的に接合しうることを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

また、本発明の燃料電池用単セルの好適形態は、上記空気極下部層及び／又は燃料極下部層は粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の材料を含んで構成され、上記空気極上部層及び／又は燃料極上部層は粒子径が $0.8 \mu\text{m}$ 以上の材料を含んで構成されることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

更に、本発明の燃料電池用単セルの他の好適形態は、上記空気極下部層と上記空気極上部層との層厚比、及び／又は上記燃料極下部層と燃料極上部層との層厚比が、 $1/1000$ から $1/500$ の範囲にあることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

更にまた、本発明の燃料電池用単セルの更に他の好適形態は、上記固体電解質層の厚さが $100 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

また、本発明の燃料電池用単セルの他の好適形態は、上記空気極上部層及び／又は燃料極上部層が、総体積のうち $30 \sim 70 \text{ vol} \%$ の割合で細孔を有することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

更に、本発明の燃料電池用セル板は、上記燃料電池用単セルを、積層方向とほぼ垂直の方向へ2次元的に複数個連結し一体化して成ることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

更にまた、本発明の固体電解質型燃料電池は、上記燃料電池用単セル、又は上記燃料電池用セル板を用いて成ることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の燃料電池用単セルの製造方法は、上記燃料電池用単セルを製造する方法であって、

上記固体電解質層に空気極下部層材料及び／又は燃料極下部層材料を真空成膜法により被覆し、更に空気極上部層材料及び／又は燃料極上部層材料を印刷法又はスプレ塗布法により被覆した後、焼成することを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

更に、本発明の燃料電池用単セルの他の製造方法は、上記燃料電池用単セルを製造する方法であって、

上記固体電解質層に空気極下部層材料及び／又は燃料極下部層材料をスプレ塗布法により被覆し焼成して上記空気極下部層及び／又は燃料極下部層を形成した後、空気極上部層材料及び／又は燃料極上部層材料を印刷法又はスプレ塗布法により被覆し焼成して上記空気極上部層及び／又は燃料極上部層を形成することを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の固体電解質型燃料電池用の単セル及びセル板について詳細に説明する。なお、本明細書において、「％」は特記しない限り質量百分率を示す。

また、説明の便宜上、基板や電極層など各層の一方の面を「上面、表面」、他の面を「下面、裏面」などと記載するが、これらは等価な要素であり、相互に置換した構成も本発明の範囲に含まれるのは言うまでもない。更に、セル板は、単セルの集積化を促進して、得られる燃料電池の高出力化を図るのに実用的な製品形態である。

【 0 0 1 6 】

上述のように、本発明の単セル及びセル板は、固体電解質層を空気極（カソード）及び燃料極（アノード）で挟持して成り、この空気極及び／又は燃料極を上部層及び下部層の2層に分けて形成した。言い換えれば、固体電解質層の上面に

空気極下部層及び空気極上部層を順次積層し、固体電解質層の下面に燃料極下部層及び燃料極上部層を順次積層して成る。

【0017】

また、上記空気極下部層及び／又は燃料極下部層（以下、特記しない限り「下部層」と略す）は、上記固体電解質層と上記空気極上部層及び／又は燃料極上部層（以下、特記しない限り「上部層」と略す）とを電氣的且つ機械的に接合するとともに、上記固体電解質層界面に電氣化学的な反応場を形成することを特徴とする。これより、固体電解質層と上部層との間に接着剤が不要となり、3相界面も多くなるので有効である。

更に、上記上部層は、上記反応場に反応ガス（燃料ガス又は空気）を供給するとともに、他の単セルとの間を電氣的に接合しうることを特徴とする。これより、単セルや単セル間の電氣抵抗が小さくなり、セル板や燃料電池に好適に用い得る。

【0018】

ここで、本発明の単セルでは、上記上部層が上記下部層より厚いことが好ましい。具体的には、下部層と上部層との層厚比は、 $1/1000$ から $1/500$ の範囲にあることがよく、また、下部層の厚さは $1\mu\text{m}$ 以下、上部層の厚さは $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。下部層及び上部層がこのような層厚であると、所望のガス透過性、電氣的化学反応性、固体電解質層／下部電極層及び下部電極層／上部電極層間の接合などを達成し易いので有効である。

また、上記固体電解質層は、厚さが $100\mu\text{m}$ 以下のものを使用することができ、これより燃料電池に用いるときは所望のエネルギー変換効率を得やすい。なお、 $100\mu\text{m}$ を超えると比抵抗が大きくなり効率が低下し易い。

【0019】

また、上記下部層は粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の材料で構成され、上記上部層は粒子径が $0.8\mu\text{m}$ 以上の材料を含んで構成されることがよい。このような粒子径を有する材料で構成することにより、電極／電解質界面での電氣化学的反應が促進され易くなる。なお、かかる構成材料の粒子径が上記範囲外であると、3相界面長さの減少、ガス透過性の減少となってしまうことがある。

【0020】

更に、上記下部層は不連続薄膜層を形成して成る。ここで、不連続薄膜層とは3相界面を形成できない緻密均一な連続薄膜でないこと、言い換えれば、個々の粒子が必ずしも全て接触している状態ではなく、部分的に独立している状態をいう。また、上記上部層は個々の構成粒子が接触し、内部に細孔を含む3次元的な網目構造、柱状構造などを採ることがよい。これより、電気化学反応が促進され易い。

【0021】

更にまた、上記上部層は、総体積のうち30～70vol%の割合で細孔を有することが好ましい。この割合で細孔を含むときは、ガス透過性が確保できる構造となり易いので有効である。なお、30vol%未満であるとガス透過性が阻害され、70vol%を超えると膜強度が不足することがある。また、かかる細孔は電気化学的な反応に好適な0.1～5 μ m程度の大きさであることが望ましい。

【0022】

また、上記上部層は、上記下部層の上面にほぼ網目状で被覆されることがよい。このように被覆することにより、熱的歪みを緩和できるので有効である。

【0023】

上記下部層の構成材料は、燃料極（アノード）下部層としては、ニッケル（Ni）、ニッケルクロム（Cr）合金又はニッケル鉄（Fe）合金、及びこれらの任意の組合せに係る金属やニッケル酸化物（NiOやNi複合酸化物）を含むものを使用できる。

また、空気極（カソード）下部層としては、銀（Ag）、白金（Pt）、金（Au）、チタン（Ti）、タングステン（W）、ランタン（La）、ストロンチウム（Sr）、コバルト（Co）、鉄（Fe）、マンガン（Mn）又はクロム（Cr）、及びこれらの任意の組合せに係る金属や、 $\text{La}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 又は $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ 、及びこれらの任意の組合せに係るランタン複合酸化物を含むものを使用できる。

【 0 0 2 4 】

また、上記上部層の構成材料は、上記燃料極上部層及び空気極上部層として、Ni、Ni-Cr合金、Ni-Fe合金、Ag、Pt又はAu、及びこれらの任意の組合せに係る金属を含んで成るものを使用できる。例えば、燃料極として、Ni、Ni-Cr、Ni-Fe、Pt、Ag、ハステロイ及びインコネルなどを使用でき、これら燃料極構成材料からNi及びNi-Feを除くものを空気極として使用できる。

【 0 0 2 5 】

更に、上記固体電解質層は、発電機能を発現するのに必要であり、酸素イオン伝導性などを有する従来公知の材料、例えば、酸化ネオジウム (Nd_2O_3)、酸化サマリウム (Sm_2O_3)、イットリア (Y_2O_3) 及び酸化ガドリニウム (Gd_2O_3) などを固溶した安定化ジルコニアや、セリア (CeO_2) 系固溶体、酸化ビスマス及び LaGaO_3 などを使用することができるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 2 6 】

なお、本発明の燃料電池用セル板は、上述の単セルを積層方向とほぼ垂直の方向へ2次元的に複数個連結し一体化して成る。

【 0 0 2 7 】

次に、本発明の固体電解質型燃料電池について説明する。

かかる固体電解質型燃料電池は、上述の燃料電池用単セル又はセル板を用いて成る。このとき、各単セル又は各セル板における上部層及び下部層は、反応ガス通路（空気流路又は燃料流路）に対応する電極層（空気極又は燃料極）が接すればよく、燃料極（空気極）の被覆位置を変えたり、単セル又はセル板の上下を変えて連結することができる。

【 0 0 2 8 】

次に、本発明の燃料電池用単セルの製造方法について説明する。

かかる製造方法では、固体電解質層の上面や下面に下部層材料を真空成膜法により被覆して上記下部層を形成し、更に上部層材料を印刷法又はスプレ塗布法により被覆して上記上部層を形成した後、焼成して、上述の燃料電池用単セルを得

る。このような方法であれば、下部層にて長い 3 相界面、反応場を形成できるとともに、セル間の電氣的接続が容易で且つガス透過性に優れる上部層を形成できるので有効である。

【 0 0 2 9 】

また、本発明の他の製造方法では、固体電解質層の表面や下面に下部層材料をスプレ塗布法により被覆・焼成して上記下部層を形成した後、更に上部層材料を印刷法又はスプレ塗布法により被覆・焼成して上記上部層を形成し、上述の燃料電池用単セルを得る。このような方法であれば、同一プロセスにて上部、下部層を形成できるので、セルの製作が容易となるので有効である。

【 0 0 3 0 】

次に、固体電解質型燃料電池の製造方法について説明する。

上述の燃料電池は、代表的には、上記単セル又はセル板を反応ガスの流通口が確保されるように基板などを用いて配置し、この基板などの少なくとも一部に無機接着剤を塗布して上記単セル又はセル板を積層方向に複数個連結させた後、加圧・加熱により接合して得られる。

【 0 0 3 1 】

【実施例】

以下、本発明を図面を参照して実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【 0 0 3 2 】

以下に示す実施例及び比較例では燃料電池用単セルを作製し、得られた単セルについて、以下に示す性能評価を行った。

【 0 0 3 3 】

〔性能評価方法〕

1. テープ剥離試験条件

ScotchTMテープ（3M社製、型式：メンディングテープ 810）を単セル表面に貼付け、テープ貼付け面に対して 45° の角度に 500 g の力で引張り、単セル表面に剥離が発生しないときを OK とした。

【 0 0 3 4 】

2. 電池特性評価条件

各例で得られた単セルを用いて構成した燃料電池の電池特性を、温度：700℃、燃料ガス：水素、酸化性ガス：空気、ガス圧：1気圧の条件下にて測定した。

【0035】

[燃料電池用単セルの作製]

(実施例1)

電解質層として厚さ80μmの8モル%のイットリアを含むジルコニア焼結体（以下、「YSZ焼結体」と略す）、空気極としてAg、燃料極としてNiを使用した。

まず、下部層として、YSZ焼結体の表裏にスパッタ法によりAg（空気極下部層）及びNi（燃料極下部層）を50nmの厚さとなるように被覆した。

次に、上部層として、粒径8μmのAg粒子を含むAgペーストをスプレ法によりAgスパッタ膜の上に30μmの厚さとなるように被覆した。また、粒径5μmのNi粒子を含むNiペーストをスプレ法によりNiスパッタ膜の上に50μmの厚さとなるように被覆した。

スパッタ膜及びスプレ膜が成膜されたYSZ焼結体を、大気中600℃で焼き付けた。焼き付け後の上部層の膜厚はAg膜（空気極上部層）で15μm、Ni膜（燃料極上部層）で3.5μmであった。図1に、本例で得られた単セル（焼き付け後のYSZ焼結体）を示す。また、表1に電極の構成及び評価結果を示した。

【0036】

なお、下部層の形態は0.05μmの粒子の不連続膜であり、また上部層はAg膜で細孔率50%、Ni膜で細孔率45%であり、粒子間が部分的に接触する膜であった。

また、スパッタ成膜条件とスプレ用ペーストの詳細を以下に示す。

・スパッタ成膜条件

r f スパッタ方式、スパッタガスAr、ガス圧0.1Pa、投入パワー200W

・スプレ用ペースト

ブチルカルビトール（91.5）+エチルセルロース（8.5）より成るビーク

ルに A g 及び N i 粉末を 1 対 2. 5 の重量比で混合してペーストとした。

【 0 0 3 7 】

本例の単セルにおいて、テープ剥離試験は、良好な密着力を示し O K であった。また、電池特性は、後述する比較例 1 で得られた単セルを用いた燃料電池に比べ、約 8 % 向上し電解質／電極界面に電池反応を阻害する介在物が存在しないことがわかる。

【 0 0 3 8 】

(比較例 1)

A g 及び N i にガラス接着剤を添加したペーストを用いて、単層構造の電極を形成した以外は、実施例 1 と同様の操作を繰返して、本例の単セルを得た。

具体的には、A g 及び N i を Y S Z 焼結体の表裏に、A g 及び N i のペーストをスプレ法により $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで被覆した。スプレ膜の成膜後、Y S Z 焼結体を大気中 600°C で焼き付けた。焼付け後のスプレ膜の膜厚は A g 膜で $15\text{ }\mu\text{m}$ 、N i 膜で $35\text{ }\mu\text{m}$ であった。図 2 に、本例で得られた単セル（焼付け後の Y S Z 焼結体）を示す。また、表 1 に電極の構成及び評価結果を示した。

また、スプレ用ペーストの詳細を以下に示す。

・スプレ用ペースト

ブチルカルビトール (91. 5) + エチルセルローズ (8. 5) より成るビークルに A g 及び N i 粉末を 1 対 2. 5 の重量比で混合してペーストした。更に、ホウ珪酸ガラス（軟化点 390°C ）を A g 及び N i に対して 4 % 添加しペーストとした。

【 0 0 3 9 】

本例の単セルにおいて、テープ剥離試験は、良好な密着力を示し O K であった。また、電池特性は、電池出力 $0.12\text{ W}/\text{cm}^2$ 時 ($i = 0.4\text{ A}/\text{cm}^2$ 時) であった。

【 0 0 4 0 】

(実施例 2)

下部層をスプレ法により形成した以外は、実施例 1 と同様の操作を繰返して、本例の単セルを得た。

具体的には、まず、下部層として、Y S Z 焼結体の表裏にスプレ法により A g 及び N i を $0.5 \mu\text{m}$ の厚さで被覆した。この下部層を大気中 800°C で焼成し、厚さを $0.1 \mu\text{m}$ とした。

次に、上部層として、粒径 $8 \mu\text{m}$ の A g 粒子を含む A g ペーストをスプレ法により空気極の下部層 (A g スプレ膜) の上に $30 \mu\text{m}$ の厚さで被覆した。また、粒径 $5 \mu\text{m}$ の N i 粒子を含む N i ペーストをスプレ法により燃料極の下部層 (N i スプレ膜) の上に $50 \mu\text{m}$ の厚さで被覆した。

スプレ膜が成膜された Y S Z 焼結体を、大気中 600°C で焼き付けた。焼付け後の上部層の膜厚は A g 膜で $15 \mu\text{m}$ 、N i 膜で $35 \mu\text{m}$ であった。図 3 に、本例で得られた単セル (焼付け後の Y S Z 焼結体) を示す。また、表 1 に電極の構成及び評価結果を示した。

【0041】

なお、下部層の形態は、 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の粒子の不連続膜であり、また、上部層は A g 膜で細孔率 50% 、N i 膜で細孔率 45% であり、粒子間が部分的に接触する膜であった。

また、スプレ用ペースト (下部層用) の詳細を以下に示す。

・スプレ用ペースト

ブチルカルビトール (91.5) + エチルセルローズ (8.5) より成るビークルに A g 及び N i 粉末を 1 対 5 の重量比で混合してペーストとした。

また、このペーストに使用した A g は $0.3 \mu\text{m}$ と $1 \mu\text{m}$ の粒径をもち、N i は $0.7 \mu\text{m}$ の粒径をもつ微細粉を使用した。

【0042】

本例の単セルにおいて、テープ剥離試験は、良好な密着力を示し OK であった。また、電池特性は、比較例 1 で得られた単セルを用いた燃料電池に比べ約 6% 向上し、電解質／電極界面に電池反応を阻害する介在物が存在しないことがわかる。

【0043】

(比較例 2)

単層構造の電極を形成した以外は、実施例 1 と同様の操作を繰返して、本例の

単セルを得た。

具体的には、Y S Z 焼結体の表裏に粒径 $8\ \mu\text{m}$ の A g 粒子を含む A g ペーストをスプレ法により $30\ \mu\text{m}$ の厚さで被覆した。また、粒径 $5\ \mu\text{m}$ の N i 粒子を含む N i ペーストをスプレ法により Y S Z 焼結体上に $50\ \mu\text{m}$ の厚さで被覆した。

スプレ膜が成膜された Y S Z 焼結体を、大気中 600°C で焼き付けた。焼付け後のスプレ膜の膜厚は A g 膜で $15\ \mu\text{m}$ 、N i 膜で $35\ \mu\text{m}$ であった。図 4 に、本例で得られた単セル（焼付け後の Y S Z 焼結体）を示す。また、表 1 に電極の構成及び評価結果を示した。

【0044】

なお、上記スプレ膜は、A g 膜（空気極）で細孔率 50% 、N i 膜（燃料極）で細孔率 45% であり、粒子間が部分的に接触する膜であった。なお、スプレ用ペーストの詳細を以下に示す。

・スプレ用ペースト

ブチルカルビトール（91.5）＋エチルセルローズ（8.5）より成るビークルに A g 及び N i 粉末を 1 対 2.5 の重量比で混合してペーストした。

【0045】

本例の単セルにおいて、テープ剥離試験は、部分的に剥離し十分な密着力を示さなかった。また、電池特性は、比較例 1 で得られた単セルを用いた燃料電池に比べ約 3% 向上し、電解質／電極界面に電池反応を阻害する介在物が存在しないことがわかる。

【0046】

（比較例 3）

下部層の膜厚を $2\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 と同様の操作を繰返して、本例の単セルを得た。

具体的には、Y S Z 焼結体の表裏にスパッタ法により A g 及び N i を $2\ \mu\text{m}$ の厚さで被覆した。図 5 に、本例の単セル（焼付け後の Y S Z）を示す。また、表 1 に電極の構成及び評価結果を示した。

【0047】

なお、上部層は A g 膜で細孔率 50% 、N i 膜で細孔率 45% であり、粒子間

が部分的に接触する膜であり、下部層は0.1～0.5 μ mの粒径の連続膜であった。

また、スパッタ成膜条件の詳細を以下に示す。

・スパッタ成膜条件

r f スパッタ方式、スパッタガスAr、ガス圧0.05 Pa、投入パワー800 W

【0048】

本例の単セルにおいて、テープ剥離試験は、部分的に剥離し良好な密着力が得られなかった。また、電池特性は、比較例1で得られた単セルを用いた燃料電池に比べ約10%低下し、電解質／電極界面に反応界面を形成し難くなっていることがわかる。

【0049】

【表 1】

	空気極 (Ag)		燃料極 (Ni)		剥離性	電池特性 ($i=0.4\text{A}/\text{cm}^2$ 時)
	下部層	上部層	下部層	上部層		
実施例 1	スパッタ膜: 50nm	スプレ膜: 15 μm	スパッタ膜: 50nm	スプレ膜: 35 μm	OK	0.130W/cm ²
比較例 1		スプレ膜: 15 μm		スプレ膜: 35 μm	OK	0.12W/cm ²
実施例 2	スプレ膜 : 0.1 μm	スプレ膜: 15 μm	スプレ膜 : 0.1 μm	スプレ膜: 35 μm	OK	0.127W/cm ²
比較例 2		スプレ膜: 15 μm		スプレ膜: 35 μm	x	0.123W/cm ²
比較例 3	スパッタ膜: 2 μm	スプレ膜: 15 μm	スパッタ膜: 2 μm	スプレ膜: 35 μm	x	0.11W/cm ²

【 0 0 5 0 】

以上、本発明を実施例により詳細に説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内において種々の変形が可能である。

例えば、本発明において、単セル及びセル板の形状等は任意に選択でき、目的の出力に応じた燃料電池を作製できる。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、電極（燃料極及び空気極）を積層構造とし、各層に機能を分担させることとしたため、電気抵抗が小さく、密着力があり、且つ3相界面を多く取り得る電極構成の単セル、セル板及び単セルの製造方法、並びにこれらを備えた固体電解質型燃料電池をを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で作製した単セルを示す断面図である。

【図 2】

比較例 1 で作製した単セルを示す断面図である。

【図 3】

実施例 2 で作製した単セルを示す断面図である。

【図 4】

比較例 2 で作製した単セルを示す断面図である。

【図 5】

比較例 3 で作製した単セルを示す断面図である。

【書類名】 図面

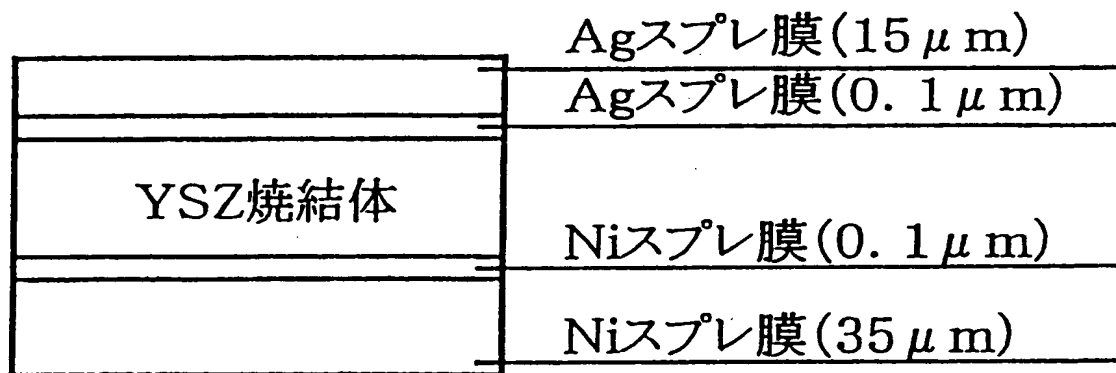
【図 1】

	Agスプレ膜(15 μ m)
	Agスパッタ膜(50nm)
YSZ焼結体	Niスパッタ膜(50nm)
	Niスプレ膜(35 μ m)

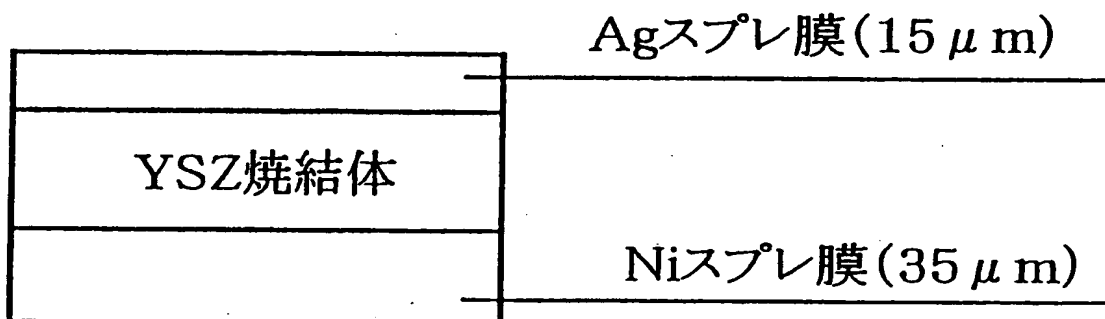
【図 2】

	Agスプレ膜(15 μ m)
YSZ焼結体	
	Niスプレ膜(35 μ m)

【図 3】



【図 4】



【図 5】

	Agスプレ膜(15 μ m)
	Agスパッタ膜(2 μ m)
YSZ焼結体	
	Niスパッタ膜(2 μ m)
	Niスプレ膜(35 μ m)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気抵抗が小さく、密着力があり、且つ 3 相界面を多く取り得る電極構成の単セル、セル板及び単セルの製造方法、並びにこれらを備えた固体電解質型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 固体電解質層を空気極及び燃料極で挟持して成り、空気極及び／又は燃料極は下部層及び上部層を順次積層して形成され、該下部層が電解質層と上部層とを電氣的且つ機械的に接合するとともに電解質層界面に電気化学的な反応場を形成し、該上部層が反応場に反応ガスを供給するとともにセル間を電氣的に接合しうる燃料電池用単セルである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏 名 日産自動車株式会社